

На правах рукописи



МАХМУТОВА ГУЗЕЛЬ ФАРГАТОВНА

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ И
АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ
ПОЛИСПИРТОВ, УГЛЕВОДОВ И ГИДРОКСИПУРИНОВ НА
ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОТРУБКАМИ С ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ ИЛИ
ГЕКСАЦИАНОМЕТАЛЛАТАМИ**

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2014

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет"

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор

Шайдарова Лариса Геннадиевна

Официальные оппоненты:

Евгеньев Михаил Иванович,

доктор химических наук, профессор
кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань

Кремлева Наталия Викторовна

кандидат химических наук, доцент
кафедры общей химии и экологии ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева», г. Казань

Ведущая организация:

ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», г. Краснодар

Защита состоится "24" июня 2014 г. в 13 часов 00 минут на заседании диссертационного Совета Д 212.081.30 по химическим наукам Казанского (Приволжского) федерального университета по адресу: г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета, автореферат и диссертация размещены на сайте <http://www.kpfu.ru>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Казанский федеральный университет, Научная часть.

Автореферат разослан " " апреля 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,
кандидат химических наук, доцент



М.А. Казымова

Актуальность темы исследования. Химически модифицированные электроды (ХМЭ) в органическом электрохимическом анализе продолжают привлекать интерес исследователей. Особо выделяются ХМЭ с каталитическим откликом, поскольку их применение позволяет повысить чувствительность, а иногда и селективность определения органических соединений. Один из способов получения таких ХМЭ состоит в иммобилизации на поверхности углеродных электродов металлов $3d$ - и $4d$ -переходного ряда, а также их оксидов и комплексных соединений. Среди комплексных соединений представляют интерес гексацианометаллаты (ГЦМ) переходных металлов, которые обладают ионообменными, электрохимическими, электрохромными и электрокаталитическими свойствами.

В новых технологиях модифицирования поверхности электрода находят применение углеродные наноматериалы, например, углеродные нанотрубки (УНТ), которые обладают высокой удельной поверхностью и электропроводностью. Часто УНТ используют в качестве подложки для различных модификаторов, в том числе металлов и их соединений.

ХМЭ с каталитическим откликом используют при создании химических сенсоров или амперометрических детекторов в проточных методах анализа. Сочетание методологии проточного анализа с каталитическими свойствами ХМЭ повышает чувствительность, селективность, воспроизводимость и экспрессность определения органических соединений. Наибольший интерес представляют проточно-инжекционный анализ (ПИА) и порционно-инжекционный анализ (ПриА). Поэтому поиск новых ХМЭ с электрокаталитическими свойствами для вольтамперометрического определения и амперометрического детектирования в потоке органических соединений является актуальной задачей.

Цель и задачи исследования. Целью исследования является поиск новых и совершенствование существующих способов получения ХМЭ на основе УНТ, оксидов металлов или ГЦМ и их использование при разработке способов вольтамперометрического определения в стационарном режиме и амперометрического детектирования в условиях ПИА и ПриА полиспиртов, углеводов и гидроксипуринов, имеющих значение в биомедицине.

В настоящей работе поставлены следующие задачи:

- разработать способы изготовления ХМЭ с каталитическими свойствами на основе УНТ (однослойных УНТ (ОНТ), в том числе функционализированных (ФОНТ), или многослойных УНТ (МНТ)), оксидов металлов (RuO_x и IrO_x) или ГЦМ (гексацианоферратов, гексацианокобальтатов и гексацианорутенатов металлов); найти условия нанесения УНТ на поверхность углеродных электродов, осаждения ГЦМ и оксидов металлов на УНТ; методами атомно-силовой (АСМ) и сканирующей

электронной микроскопии (СЭМ) определить морфологию поверхности ХМЭ и размеры частиц модификатора;

- установить особенности электроокисления полиспиртов (маннита, сорбита), углеводов (глюкозы, сахарозы, мальтозы) и гидроксипуринов (мочевой кислоты (МК), ксантина (Кс) и гипоксантина (ГКс)) на ХМЭ на основе УНТ, оксидов металлов и ГЦМ; сопоставить каталитическую активность оксидов металлов, ГЦМ и композитов на их основе; оценить влияние морфологии поверхности электрода и природы модификатора на свойства ХМЭ; найти рабочие условия проявления максимального каталитического эффекта;
- разработать новые способы вольтамперометрического определения полиспиртов, углеводов и гидроксипуринов на ХМЭ с высокими аналитическими, метрологическими и эксплуатационными характеристиками и амперометрического детектирования рассматриваемых органических соединений на ХМЭ в условиях ПИА и ПриА с использованием различных типов электрохимических ячеек и рабочих электродов;
- показать возможность селективного вольтамперометрического определения глюкозы и инсулина, а также совместного определения МК, Кс и ГКс в присутствии аскорбиновой кислоты (АК) на ХМЭ с каталитическими свойствами; оценить возможность вольтамерометрического определения и амперометрического детектирования в проточных условиях структурного изомера ГКс – аллопуринола (АП) на таких ХМЭ; использовать разработанные способы определения органических соединений в анализе лекарственных препаратов и биологических жидкостей.

Научная новизна:

- разработаны электроды-сенсоры на основе УНТ и оксидов металлов или ГЦМ, методом АСМ установлено образование наноструктурированных частиц модификатора на поверхности ХМЭ, методом СЭМ показано, что на ХМЭ с МНТ наночастицы ГЦМ формируются предпочтительно на стенках МНТ, а на ХМЭ с ОНТ и ФОНТ – по всей поверхности электрода;
- показано, что использование УНТ в качестве подложки и формирование равномерно распределенного наноструктурированного модификатора на поверхности ХМЭ приводит к увеличению его каталитической активности по отношению к полиспиртам, углеводам и гидроксипуринам; найден состав композитов для получения ХМЭ с наилучшими электродными характеристиками;
- разработаны способы вольтамперометрического определения маннита, сорбита, глюкозы, мальтозы, сахарозы, МК, Кс и ГКс на композитных электродах на основе УНТ и оксидов металлов или ГЦМ в стационарных условиях и амперометрического детектирования этих соединений в условиях ПИА и ПриА; показано увеличение

чувствительности определения полиспиртов, углеводов и гидроксипуринов на несколько порядков, а также улучшение селективности определения глюкозы в присутствии инсулина, гидроксипуринов в присутствии АК на таких ХМЭ.

Практическая значимость работы. Разработаны ХМЭ на основе УНТ, оксидов металлов и ГЦМ, которые использовали в качестве электродов-сенсоров или амперометрических детекторов в проточных методах анализа. Разработаны высокочувствительные способы определения полиспиртов (маннита, сорбита), углеводов (глюкозы, мальтозы и сахарозы) и гидроксипуринов (МК, Кс и ГКс) по электрокаталитическому отклику ХМЭ. Предложен способ совместного вольтамперометрического определения глюкозы и инсулина на ХМЭ на основе ФОНТ с электроосажденной пленкой из ГЦК Ru, а также АК, МК, Кс и ГКс на ХМЭ на основе ФОНТ с иммобилизованным композитом $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x$. Каталитический отклик разработанных ХМЭ использован при анализе лекарственных препаратов и биологических жидкостей.

На защиту выносятся:

- способы изготовления ХМЭ на основе УНТ (МНТ, ОНТ, ФОНТ) с электроосажденными смешанновалентными оксидами металлов (RuO_x , IrO_x) или гексацианоферратами металлов (ГЦФМ, $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$), гексацианокобальтатами металлов (ГЦКМ, $\text{M} = \text{Co}, \text{Ru}$) и гексацианорутенатами металлов (ГЦРМ, $\text{M} = \text{Co}, \text{Ru}$); выбор рабочих условий получения ХМЭ с лучшими электродными характеристиками для вольтамперометрии;
- результаты изучения электрохимического окисления органических соединений таких, как маннит, сорбит, глюкоза, мальтоза, сахароза и МК, Кс, ГКс, на разработанных ХМЭ с каталитическими свойствами; выявление факторов, влияющих на каталитическую активность модификатора, нахождение условий регистрации максимального каталитического эффекта;
- новые способы вольтамперометрического определения и амперометрического детектирования в условиях ПИА и ПриА рассматриваемых органических соединений на разработанных ХМЭ; факторы, влияющие на величину аналитического сигнала; аналитические и метрологические характеристики ХМЭ, данные о чувствительности, селективности, воспроизводимости и стабильности каталитического отклика в стационарных и проточных условиях.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных методов вольтамперометрии, АСМ, СЭМ, ПИА, ПриА, а также математической статистики.

Результаты исследований были доложены и обсуждены на международных и российских конференциях и изложены в материалах: X и XI Научной конференции

молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского (Приволжского) федерального университета «Материалы и технологии XXI» (Казань, 2011, 2012), VI Всероссийской конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев – 2012» (Санкт-Петербург, 2012), VIII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА – 2012» (Уфа-Абзаково, 2012), Всероссийской конференции «Химия и медицина» (Уфа-Абзаково, 2013), Второго съезда аналитиков России (Москва, 2013) и Итоговой научной конференции Казанского (Приволжского) федерального университета (Казань, 2013).

Публикации. По результатам работы опубликовано 6 статей, в том числе 5 статей в журналах, рекомендуемых ВАК, и 8 тезисов докладов.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в выполнении эксперимента, обработке, обсуждении и обобщении полученных результатов. Основная часть экспериментальной работы выполнена лично автором.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, трех глав результатов исследований и их обсуждения, заключения, выводов, списка сокращения и списка используемой литературы. Работа изложена на 168 страницах, содержит 65 рисунков, 36 таблиц и список литературы из 189 наименований. Первая глава (литературный обзор) дает представление об использовании ХМЭ с оксидами металлов, ГЦМ, УНТ и композитами на их основе в вольтамперометрическом анализе. Во второй главе описываются условия проведения эксперимента. Третья глава посвящена разработке ХМЭ на основе УНТ, оксидов металлов, ГЦМ или их композитов. В четвертой главе приведены результаты изучения электроокисления полиспиртов, углеводов и гидроксипуринов на этих ХМЭ. В пятой главе описаны способы вольтамперометрического определения и амперометрического детектирования в условиях ПИА и ПриА органических соединений на ХМЭ, показана возможность их использования в анализе различных объектах.

Методы исследования. Электроокисление органических соединений на ХМЭ изучали методами циклической вольтамперометрии с трехэлектродной ячейкой. Изучение морфологии поверхности ХМЭ проводили методом АСМ и СЭМ. Определение органических соединений проводили методами дифференциальной вольтамперометрии или амперометрии в условиях ПИА и ПриА на ХМЭ.

Автор являлся исполнителем грантов Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00749, 12-03-97031).

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю доктору химических наук, профессору Шайдаровой Л.Г., научным консультантам: академику РАЕН и МАНВШ, доктору химических наук, профессору Будникову Г.К., кандидату химических наук Челноковой И.А.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Оксиды металлов и гексацианометаллаты катализируют электроокисление многих органических соединений. Каталитический эффект проявляется в увеличении тока окисления модификатора в присутствии субстрата по сравнению с током, регистрируемым в его отсутствие, а иногда в уменьшении потенциала окисления субстрата. Продолжают вызывать интерес как катализаторы смешанновалентные оксиды металлов и ГЦМ, которые имеют характерную для них цеолитную структуру и электрохимически генерируемые оксидные центры. Имобилизация этих соединений на поверхность УНТ может привести к повышению их активности.

При исследовании электроокисления органических соединений на ХМЭ с каталитическими свойствами проводили сопоставление потенциала ($E_{\text{мод}}$) и тока ($I_{\text{мод}}$) окисления модификатора ХМЭ в отсутствие субстрата в растворе с потенциалом ($E_{\text{кат}}$) и током ($I_{\text{кат}}$) каталитического окисления субстрата на этом ХМЭ. Эффективность катализатора устанавливали по отношению $I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$.

1. Электроды, модифицированные углеродными нанотрубками с оксидами металлов или гексацианометаллатами

Осаждение оксидов металлов и ГЦМ на углеродную подложку проводили электрохимически. Композитные электроды получали в две стадии: сначала на поверхность стеклоуглерода (СУ) или высокоориентированного пирографита (ВОПГ), наносили УНТ, потом осаждали оксиды металлов или ГЦМ.

1.1. Электроды, модифицированные углеродными нанотрубками

УНТ на поверхность электрода наносили из суспензии УНТ. Методом АСМ изучена топология слоя УНТ, нанесенных на ВОПГ. Из рисунка 1.1-а видно, что при нанесении суспензии МНТ на поверхность электрода формируются структуры длиной 2-5 мкм и шириной 200-400 нм, которые переплетены между собой, а при нанесении ОНТ формируются более короткие структуры, состоящие из мелких частиц с диаметром ~ 50 нм. На ХМЭ с ФОНТ образуются структуры длиной 0.3-0.4 мкм и шириной 30-40 нм.

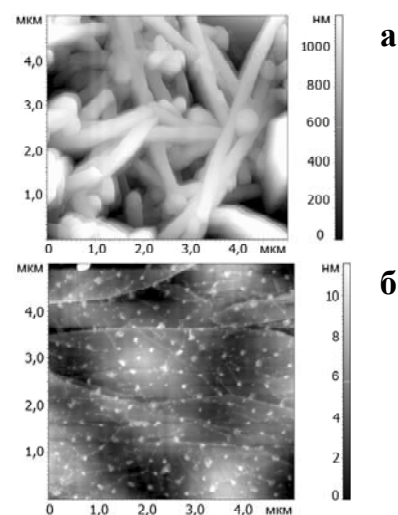


Рисунок 1.1 – АСМ изображения электродов МНТ-ВОПГ (а) и ГЦФ Ni-ВОПГ (б)

1.2. Композитные электроды на основе углеродных нанотрубок и гексацианометаллатов

Композитные электроды на основе ГЦФ Ni и ГЦФ Co. Сопоставлено электрохимическое поведение электрогенерированных оксо-форм никеля и кобальта на поверхности осадков металлов и неорганических полимерных пленок ГЦФ Ni и ГЦФ Co,

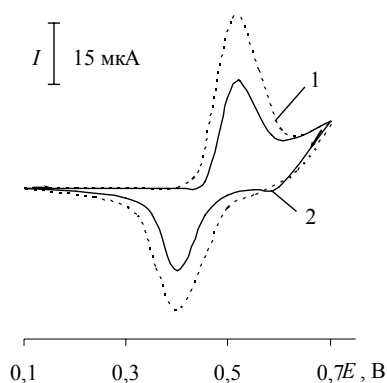


Рисунок 1.2 – Циклические вольтамперограммы на электродах ГЦФ Ni-CU (1) и ГЦФ Ni-MHT-CU (2) (pH 13)

Это связано с тем, что на ХМЭ с осадком никеля частицы модификатора с диаметром 50 нм не полностью покрывают поверхность электрода, а на ХМЭ с ГЦМ в результате электрохимического генерирования оксо-форм никеля из гексацианометалллатной матрицы формируются равномерно распределенные по поверхности электрода наночастицы модификатора с диаметром 50-100 нм и менее (рисунок 1.1-б).

При формировании оксо-форм никеля из осадка никеля, иммобилизованного на УНТ, на вольтамперных кривых наблюдается увеличение максимумов тока окисления модификатора по сравнению с электродом, покрытым осадком никеля (рисунок 1.3-а).

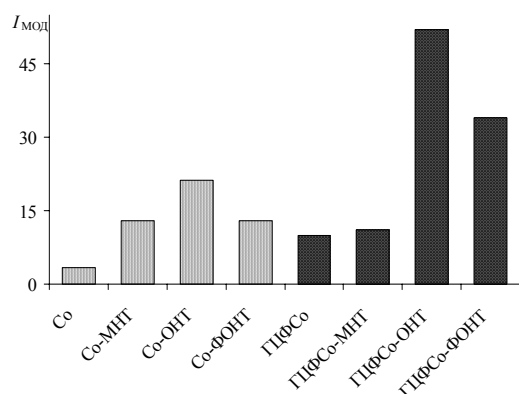
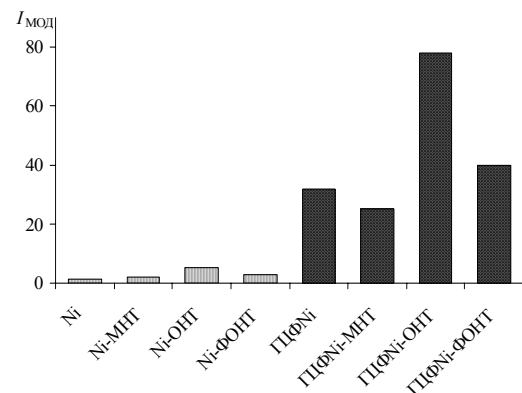


Рисунок 1.3 – Зависимость тока окисления оксо-форм Ni (II) (а) и Co(II) (б) на ХМЭ от природы модификатора (pH 13)

осажденных на электродах, немодифицированных и модифицированных УНТ.

На циклической вольтамперограмме, полученной на электроде ГЦФ Ni-CU после электрохимической активации в щелочной среде, регистрируется пара анодно-катодных пиков, связанных с электроокислением оксо-форм никеля (II) (рисунок 1.2, кривая 1):

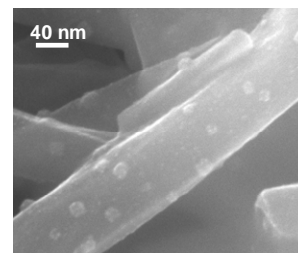


Максимумы тока, полученные на электроде ГЦФ Ni-CU больше, чем на электроде с осадком никеля.

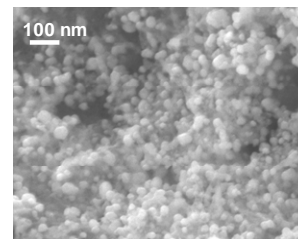
При формировании оксо-форм никеля из пленки ГЦФ Ni, нанесенной на ОНТ и ФОНТ, максимумы анодно-катодных пиков окисления модификатора увеличиваются, а на МНТ – уменьшаются (рисунки 1.2 и 1.3-а).

Как видно из СЭМ изображений, на ХМЭ на основе МНТ, частицы ГЦМ формируются на стенках МНТ, при этом диаметр частиц достигает 5-25 нм (рисунок 1.4-а). При осаждении ГЦФ Ni на ОНТ и ФОНТ частицы металлокомплекса образуются по всей поверхности электрода. При этом на ХМЭ на основе ОНТ диаметр частиц равен 45-70 нм, а на ХМЭ на основе ФОНТ – 20-40 нм (рисунок 1.4-б). Поэтому увеличение максимумов токов на ХМЭ с композитами ГЦФ Ni-OHT и ГЦФ Ni-ФОНТ связано с более развитой поверхностью электрода и увеличением количества частиц ГЦФ Ni.

Аналогичные зависимости величины тока от природы модификатора и типа УНТ наблюдается и на ХМЭ на основе УНТ и ГЦФ Со. В этом случае также на циклических вольтамперограммах на ХМЭ после электрохимической активации в щелочной среде регистрируется одна пара анодно-катодных пиков, связанных с окислением оксо-формы кобальта (II). Максимумы тока, полученные на ХМЭ с ГЦФ Со больше, чем на ХМЭ с осадком кобальта, что связано с формированием изолированных наночастиц ГЦМ большего размера. При электроосаждении осадка кобальта и пленки ГЦФ Со на УНТ величина тока увеличивается, что связано с более развитой поверхностью УНТ по сравнению с СУ (рисунок 1.3-б).



а



б

Рисунок 1.4 – СЭМ изображения поверхности электродов ГЦФ Ni-МНТ-ВОПГ (а) и ГЦФ Ni-ФОНТ-ВОПГ (б)

Композитные электроды на основе ГЦР Со и ГЦК Ru. На циклической вольтамперограмме, полученной на ХМЭ с пленкой ГЦК Ru на фоне фосфатного буферного раствора с pH 6.9, наблюдаются три максимума тока (рисунок 1.5, кривая 1). Первый пик, вероятно, связан с окислением внутрисферного кобальта и соответствует переходу $\text{Co(II)CN}_6^{4-} \rightarrow \text{Co(III)CN}_6^{3-}$. Два следующих пика связаны с окислением оксо-форм рутения: $\text{Ru(III)} \rightarrow \text{Ru(IV)}$ и $\text{Ru(IV)} \rightarrow \text{Ru(VI)}$.

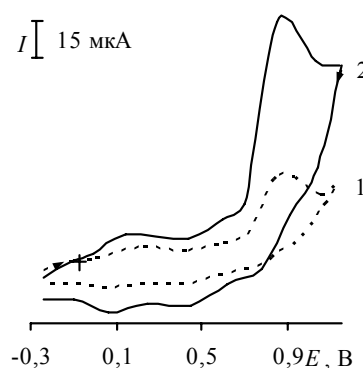


Рисунок 1.5 – Циклические вольтамперограммы на электродах ГЦК Ru-СУ (1), ГЦК Ru-МНТ-СУ (2) (pH 6.9)

На анодной ветви вольтамперограммы, полученной на ХМЭ с пленкой ГЦР Со, в рассматриваемой области потенциалов наблюдаются три максимума тока, которые, как и в случае ГЦР Ru, вероятно, связаны с переходами форм рутения $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{Ru(III)}$, $\text{Ru(III)} \rightarrow \text{Ru(IV)}$ и $\text{Ru(IV)} \rightarrow \text{Ru(VI)}$.

На ХМЭ с пленкой ГЦК Ru или ГЦР Со установлено образование сетчатой наноструктуры с размерами частиц 20-40 нм. При нанесении пленок ГЦК Ru или ГЦР Со на электрод, модифицированный УНТ, на вольтамперограммах наблюдается увеличение максимумов тока окисления модификатора (рисунок 1.5, кривая 2, рисунок 1.6). Это связано с увеличением поверхности таких электродов.

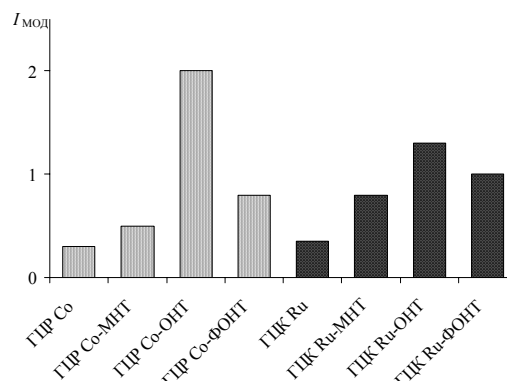


Рисунок 1.6 – Зависимость анодного тока при $E \sim 0.55 \text{ В}$ от природы модификатора (pH 6.9)

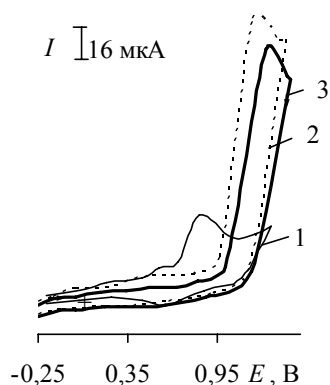


Рисунок 1.7 – Циклические вольтамперограммы на ХМЭ с оксидами RuO_x (1), IrO_x (2) и композитом $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x$ (3) (pH 6.9)

На анодной ветви циклической вольтамперограммы, полученной на ХМЭ с RuO_x на фоне фосфатного буферного раствора с pH 6.9, начиная с E -0.20 В, наблюдаются три максимума тока (рисунок 1.7, кривая 1): при E 0.10 В происходит электронный перенос от Ru(II) до Ru(III) ; при E 0.50 В – от Ru(III) до Ru(IV) ; а при E 0.85 В – от Ru(IV) до Ru(VI) . На циклической вольтамперограмме на электроде $\text{IrO}_x\text{-СУ}$ регистрируются три максимума тока (рисунок 1.7, кривая 2): при E -0.10 В происходит окисление Ir(I) до Ir(II) , при E 0.50 В – Ir(II) до Ir(III) , а при $E > 0.80$ В происходит образование оксидов Ir(IV) . Форма вольтамперной кривой, полученной на ХМЭ с композитом $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x$, повторяет форму вольтамперограммы на ХМЭ с IrO_x (рисунок 1.7, кривая 3), только с незначительным смещением потенциалов максимумов тока.

На вольтамперограмме, полученной на ХМЭ с композитом $\text{RuO}_x\text{-IrO}_x$, наблюдаются увеличение всех максимумов токов, характерных для иммобилизованных оксидов RuO_x и IrO_x .

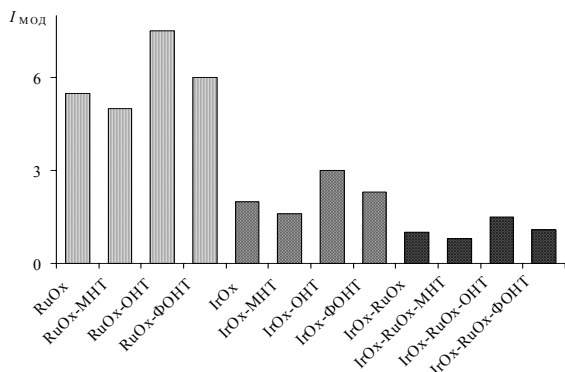


Рисунок 1.8 – Зависимость анодного тока при $E \sim 0.50$ В от природы модификатора (pH 6.9)

При осаждении оксидов IrO_x и RuO_x и их композитов на УНТ ток окисления модификатора меняется по-разному: при использовании ОНТ и ФОНТ – увеличивается, а при использовании МНТ – несколько уменьшается (рисунок 1.8). Это, вероятно, связано с различным количеством электроосажденных оксидов металлов на поверхности ХМЭ на основе УНТ.

2. Электрокаталитическое окисление полиспиртов, углеводов и гидроксипуринов на электродах, модифицированных углеродными нанотрубками с оксидами металлов или гексацианометаллатами

2.1. Электроокисление полиспиртов и углеводов на модифицированных электродах

Электроды, модифицированные УНТ. В щелочной среде окисление полиспиртов (маннита, сорбита) и углеводов (глюкозы, мальтозы и сахарозы) на углеродных электродах происходит необратимо и при высоких анодных потенциалах. В случае полиспиртов гидроксильная группа при первом атоме углерода окисляется

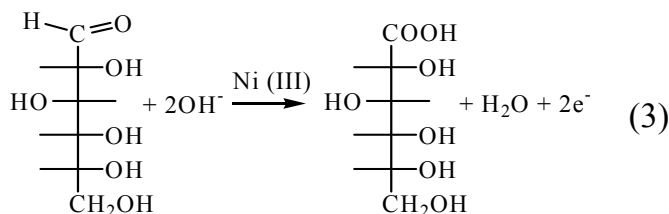
до карбонильной группы, а в случае углеводов альдегидная группа ациклических форм окисляется до карбоксильной группы.

Переход от СУ к МНТ приводит к регистрации четко выраженного пика, но практически без уменьшения перенапряжения (рисунок 2.1-а). Использование ОНТ и ФОНТ приводит к значительному уменьшению перенапряжения окисления полиспиртов и углеводов на 410-530 мВ.

Композитный электрод на основе УНТ и ГЦФ Ni.

Электрогенерированные оксо-формы никеля на поверхности неорганической пленки ГЦФ Ni, нанесенной на СУ, проявляют каталитическую активность при окислении рассматриваемых соединений.

В качестве примера на рисунке 2.1-б приведена вольтамперограмма окисления глюкозы на электроде ГЦФ Ni-СУ. На анодной ветви циклической вольтамперограммы при потенциалах окисления модификатора наблюдается один пик, высота которого зависит от концентрации глюкозы. На ХМЭ регистрируется многократный прирост тока по сравнению с током окисления модификатора и уменьшение перенапряжения окисления глюкозы по сравнению с потенциалом ее окисления на немодифицированном СУ. Зависимость тока пика от скорости изменения потенциала указывает на кинетический характер окисления органического соединения. Электродный процесс включает образование в щелочной среде каталитически активных оксо-форм Ni (III), которые окисляют глюкозу:



На примере окисления глюкозы и маннита сопоставлены каталитические свойства различных ХМЭ на основе осадка металла или ГЦМ, осажденных на СУ и УНТ (рисунок 2.2). Установлено, что большей каталитической активностью обладают электрогенерированные

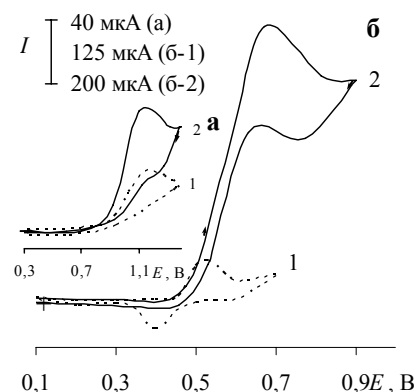


Рисунок 2.1 – Циклические вольтамперограммы, полученные на СУ (1) и МНТ-СУ (2) (а), ГЦФ Ni-СУ (б) в отсутствие (б, кривая 1) и в присутствии (а, б, кривая 2) 5×10^{-2} моль/л глюкозы (рН 13)

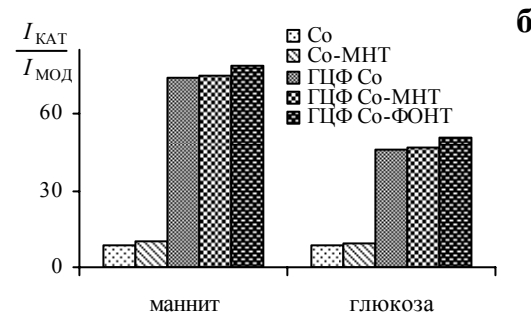
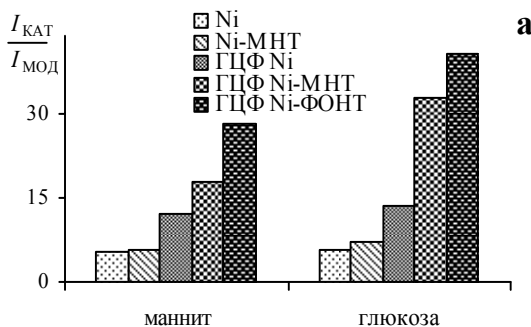


Рисунок 2.2 – Зависимость каталитического эффекта от природы модификатора при окислении маннита и глюкозы на ХМЭ (рН 13)

оксо-формы никеля (III) из ГЦФ-пленки, чем из металлического осадка, что, вероятно, связано с формированием на поверхности ХМЭ с ГЦФ Ni изолированных наночастиц модификатора (рисунок 1.1-б). При осаждении частиц никеля и ГЦФ Ni на УНТ наблюдается увеличение каталитического тока. Большой каталитический эффект получен при электроокислении глюкозы и маннита на композитном электроде ГЦФ Ni-ФОНТ-СУ (рисунок 2.2-а). Это связано с тем, что на ФОНТ формируются наночастицы модификатора меньшего размера, чем на ОНТ и в большем количестве, чем на МНТ. При окислении сорбита, мальтозы, сахарозы каталитическая активность тоже растет в ряду Ni < ГЦФ Ni < ГЦФ Ni-ФОНТ.

Композитный электрод на основе УНТ и ГЦФ Со. Электрогенерированные оксо-формы кобальта на поверхности ХМЭ с осадком кобальта или пленкой ГЦФ Со также проявляют каталитическую активность при окислении полиспиртов и углеводов. Большей каталитической активностью по отношению к полиспиртам и углеводам, обладают электрогенерированные оксо-формы кобальта (III) из ГЦФ-пленки, чем из металлического осадка (рисунок 2.2-б), что связано с образованием равномерно распределенных наночастиц модификатора по поверхности электрода. Электроосаждение осадка кобальта и пленки ГЦФ Со на УНТ приводит к увеличению каталитического тока и каталитического эффекта (рисунок 2.2-б).

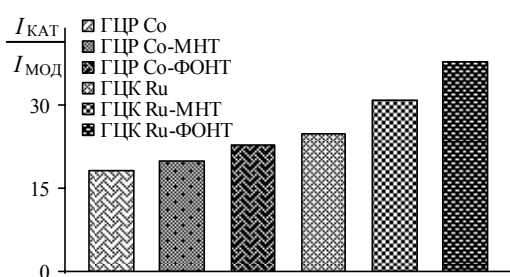


Рисунок 2.3 – Зависимость каталитического эффекта от природы модификатора при окислении глюкозы на ХМЭ (рН 6.9)

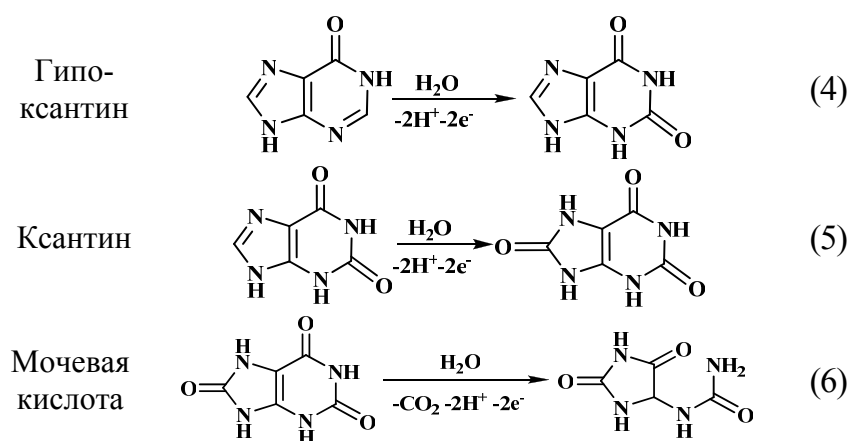
характерных для образования оксо-форм Ru (IV). При этом наблюдается катализ по току и потенциалу. Использование УНТ в качестве подложки приводит к увеличению каталитической активности ГЦК Ru при окислении глюкозы (рисунок 2.3). Большую каталитическую активность проявляет электрод ГЦК Ru-ФОНТ-СУ. Каталитический отклик ХМЭ на основе ФОНТ и ГЦМ отличается высокой стабильностью и воспроизводимостью.

Композитный электрод на основе УНТ и ГЦР Со или ГЦК Ru. При изучении электрохимического поведения глюкозы в нейтральной среде, установлено, что на углеродных электродах в исследуемой области потенциалов глюкоза не окисляется, а на ХМЭ с

неорганическими пленками ГЦР Со и ГЦК Ru она окисляется с формированием четко выраженного пика в области потенциалов,

2.2. Электроокисление гидроксипуринов на модифицированных электродах

Электроды, модифицированные УНТ. В нейтральной среде ГКс, Кс и МК окисляются на немодифицированном СУ с перенапряжением, при высоких потенциалах (рисунок 2.4-а). Электрохимический процесс соответствует следующим схемам:



Использование УНТ для модификации поверхности СУ приводит к значительному уменьшению перенапряжения гидроксипуринов. Разность потенциалов пиков окисления Кс и МК на ХМЭ и СУ составляет 150 мВ и 250 мВ соответственно.

Композитные электроды на основе УНТ и оксидов рутения или иридия.

Установлена каталитическая активность иммобилизованных на СУ смешанновалентных оксидов рутения и иридия при окислении МК, Кс и ГКс. В качестве примера на рисунке 2.4-б приведена вольтамперограмма окисления Кс на электроде $\text{IrO}_x\text{-СУ}$.

На анодной ветви этой вольтамперограммы наблюдается один пик, высота которого зависит от концентрации субстрата, на основании чего можно сделать вывод о том, что при потенциалах этого пика происходит окисление Кс, причем с уменьшением перенапряжения, наблюдаемого на немодифицированном СУ, на 210 мВ. Электроокисление Кс происходит в области потенциалов, характерных для окисления модификатора. Отрицательный наклон зависимости тока пика от скорости изменения потенциала, указывает на электродный процесс, осложненный химической реакцией.

Установлено, что переход от металлоксидного электрода к композитам из двух оксидов металлов приводит к росту их каталитической активности при окислении гидроксипуринов. Осаждение этих оксидов на УНТ также увеличивает их активность. Наибольшую активность проявляет композит $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x\text{-ФОНТ}$ (рисунок 2.5). Каталитический отклик этого ХМЭ отличается высокой стабильностью и воспроизводимостью.

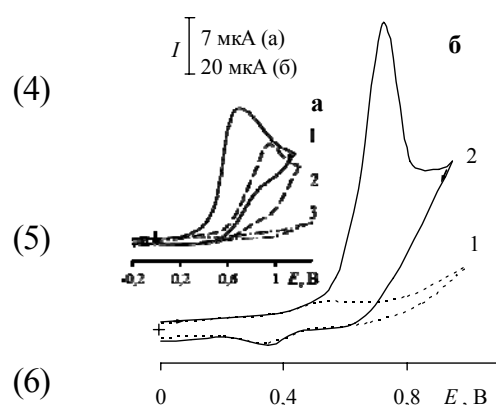


Рисунок 2.4 – Циклические вольтамперограммы, полученные (а) на СУ в присутствии мочевой кислоты (1), ксантина (2) и гипоксантина (3); (б) на ХМЭ с IrO_x в отсутствие (1) и в присутствии (2) ксантина ($C = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, pH 6.9)

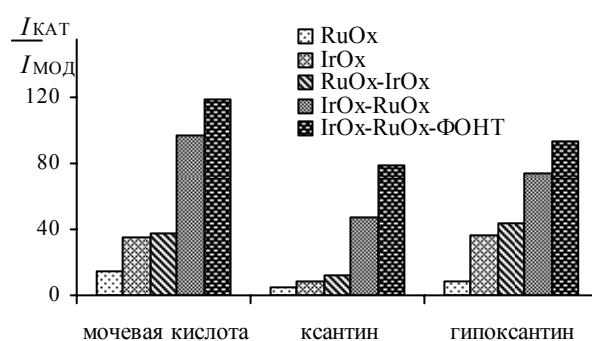


Рисунок 2.5 – Зависимость каталитического эффекта от природы модификатора при электроокислении гидроксипуринов на ХМЭ (pH 6.9)

3. Аналитическое применение электродов, модифицированных углеродными нанотрубками с оксидами металлов или гексацианометаллатами

3.1. Вольтамперометрическое определение органических соединений

На основании полученных экспериментальных данных разработаны способы вольтамперометрического определения рассматриваемых полиспиртов, углеводов и гидроксипуринов на электродах, модифицированных УНТ, оксидами металлов, ГЦМ или композитами на их основе. Аналитические и метрологические характеристики определения органических соединений на ХМЭ приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Аналитические характеристики определения органических соединений на ХМЭ

| Аналит | Электрод | pH | Диапазон концентраций, моль/л | Уравнение регрессии $\lg I = a + b \lg C$, (I , мкА; C , моль/л) | | R |
|--------------------|---|------|--|---|------------------|--------|
| | | | | $a \pm \Delta a$ | $b \pm \Delta b$ | |
| Маннит | СУ | 13.0 | $5 \times 10^{-3} \div 5 \times 10^{-2}$ | 2.96 ± 0.01 | 0.21 ± 0.04 | 0.9999 |
| | ГЦФ Со-СУ | | $5 \times 10^{-6} \div 5 \times 10^{-2}$ | 3.31 ± 0.01 | 0.32 ± 0.01 | 0.9991 |
| | ГЦФ Со-ФОНТ-СУ | | $5 \times 10^{-7} \div 5 \times 10^{-2}$ | 3.95 ± 0.08 | 0.41 ± 0.02 | 0.9992 |
| Сорбит | ГЦФ Со-ФОНТ-СУ | | $5 \times 10^{-7} \div 5 \times 10^{-2}$ | 3.99 ± 0.01 | 0.43 ± 0.01 | 0.9994 |
| Глюкоза | | | $5 \times 10^{-7} \div 5 \times 10^{-2}$ | 3.72 ± 0.04 | 0.39 ± 0.03 | 0.9990 |
| Мальтоза | | | $5 \times 10^{-7} \div 5 \times 10^{-2}$ | 3.79 ± 0.03 | 0.40 ± 0.02 | 0.9990 |
| Сахароза | | | $5 \times 10^{-7} \div 5 \times 10^{-2}$ | 3.84 ± 0.03 | 0.41 ± 0.04 | 0.9992 |
| Глюкоза | ГЦК Ru-ФОНТ-СУ | 6.9 | $5 \times 10^{-6} \div 5 \times 10^{-2}$ | 2.86 ± 0.02 | 0.47 ± 0.01 | 0.9998 |
| Мочевая кислота | СУ | | $5 \times 10^{-4} \div 5 \times 10^{-3}$ | 2.48 ± 0.03 | 0.43 ± 0.03 | 0.9980 |
| | IrO _x -СУ | | $5 \times 10^{-5} \div 5 \times 10^{-3}$ | 2.82 ± 0.01 | 0.50 ± 0.03 | 0.9987 |
| | IrO _x -RuO _x -СУ | | $5 \times 10^{-6} \div 5 \times 10^{-2}$ | 3.09 ± 0.02 | 0.53 ± 0.02 | 0.9996 |
| | IrO _x -RuO _x -ФОНТ-СУ | | $5 \times 10^{-7} \div 5 \times 10^{-3}$ | 3.15 ± 0.01 | 0.46 ± 0.02 | 0.9989 |
| Ксантин | IrO _x -RuO _x -ФОНТ-СУ | | $5 \times 10^{-7} \div 5 \times 10^{-3}$ | 3.12 ± 0.02 | 0.44 ± 0.03 | 0.9998 |
| Гипоксантин | | | $5 \times 10^{-6} \div 5 \times 10^{-3}$ | 3.20 ± 0.03 | 0.46 ± 0.02 | 0.9993 |

Использование ХМЭ по сравнению с немодифицированным СУ повышает чувствительность определения исследуемых соединений и понижает нижнюю границу определяемых содержаний на 1-4 порядка.

Уделяется внимание разработке чувствительных способов определения органических соединений в нейтральных средах. Например, контроль содержания глюкозы и инсулина в крови необходим для клинической диагностики диабета. Установлена возможность определения глюкозы и инсулина при совместном присутствии на ХМЭ на основе ФОНТ с

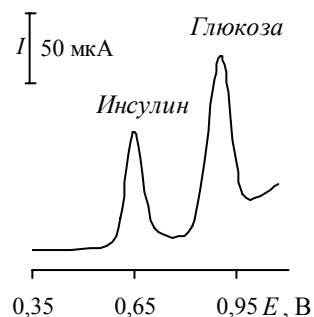


Рисунок 3.1 – Вольтамперограмма окисления инсулина ($C = 1 \times 10^{-4}$ моль/л) и глюкозы ($C = 5 \times 10^{-3}$ моль/л) на ХМЭ с композитом ГЦК Ru-ФОНТ (pH 6.9)

ГЦК Ru в растворах с pH 6.9 в условиях дифференциальной вольтамперометрии (рисунок 3.1). Разность потенциалов пиков окисления этих соединений на этом ХМЭ составляет 250 мВ. Установлено отсутствие взаимного влияния на аналитический сигнал в интервале концентраций, характерных для крови. Результаты определения инсулина и глюкозы в модельной системе представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты вольтамперометрического определения инсулина и глюкозы на ХМЭ с композитом ГЦК Ru-ФОНТ в модельной системе, по составу идентичной плазме крови; $n=6$, $P=0,95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$

| Аналит | Содержание мешающего компонента, М | Введено, мМ (глюкоза), мкМ(инсулин) | Найдено, мМ (глюкоза), мкМ(инсулин) | S_r |
|---------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------|
| Глюкоза | $5 \cdot 10^{-6}$ | 5.00 | 4.9 ± 0.2 | 0.03 |
| | $5 \cdot 10^{-7}$ | 5.00 | 5.1 ± 0.1 | 0.02 |
| Инсулин | $1 \cdot 10^{-4}$ | 1.00 | 1.05 ± 0.02 | 0.02 |
| | $1 \cdot 10^{-3}$ | 1.00 | 0.95 ± 0.05 | 0.05 |

Контроль содержания гидроксипуринов в крови и моче позволяет диагностировать такие заболевания, как подагра, гиперурикемия, ксантинурия, и др.

Определена возможность селективного определения МК, Кс и ГКс в присутствии мешающих матричных компонентов, например, АК в условиях дифференциальной вольтамперометрии на ХМЭ с композитом IrO_x-RuO_x-ФОНТ (рисунок 3.2). Достигнутая разность потенциалов пиков окисления рассматриваемых соединений на этом ХМЭ составляет 330 – 450 мВ. Этот композитный электрод использовали для вольтамперометрического определения гидроксипуринов в биологических жидкостях. Установлено отсутствие влияния матричных компонентов на величину аналитического сигнала. Содержание аналитов в сыворотке крови находили по градуировочным графикам, построенным по методу добавок. Результаты определения АК и гидроксипуринов в сыворотке крови представлены в таблице 3.3.

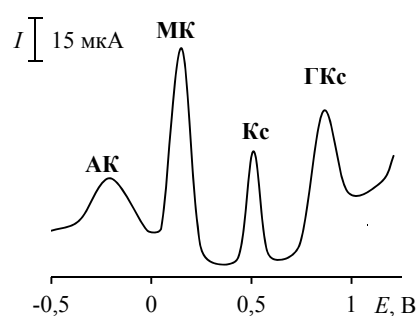


Рисунок 3.2 – Дифференциальная вольтамперограмма окисления аскорбиновой кислоты, мочевой кислоты, ксантина и гипоксантина ($C = 5 \times 10^{-4}$ моль/л) на ХМЭ с композитом IrO_x-RuO_x-ФОНТ (pH 6.9)

Таблица 3.3 - Результаты вольтамперометрического определения аскорбиновой кислоты и гидроксипуринов на ХМЭ с композитом IrO_x-RuO_x-ФОНТ, в сыворотке крови; $n = 6$, $P = 0.95$, $t_{\text{табл}} = 2.57$

| Аналит | C, мкМ (норма) | Найдено, мкМ | S_r |
|----------------------|----------------|-----------------|-------|
| Аскорбиновая кислота | 30-90 | 55 ± 2 | 0.04 |
| Мочевая кислота | 120-420 | 320 ± 9 | 0.03 |
| Ксантин | 0.66 | 0.68 ± 0.03 | 0.05 |
| Гипоксантин | 8.5 | 8.9 ± 0.4 | 0.05 |

3.2 Амперометрическое детектирование органических соединений в проточных условиях

Проточно-инжекционный анализ. Среди рассматриваемых ХМЭ лучшими каталитическими свойствами при окислении полиспиртов и углеводов в щелочной среде обладает электрод с композитом ГЦФ Со-ФОНТ, а при окислении глюкозы и гидроксипуринов в нейтральной среде – с композитом ГЦК Ru-ФОНТ и $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x$ -ФОНТ соответственно. Поэтому эти ХМЭ применяли в качестве амперометрического детектора в условиях ПИА. При этом использовали различные типы проточных ячеек и электродов: проточную ячейку с объемными электродами и проточную ячейку типа отражающей стенки с планарным электродом. Для каждого соединения определены электрохимические и гидродинамические условия регистрации ПИА-сигнала.

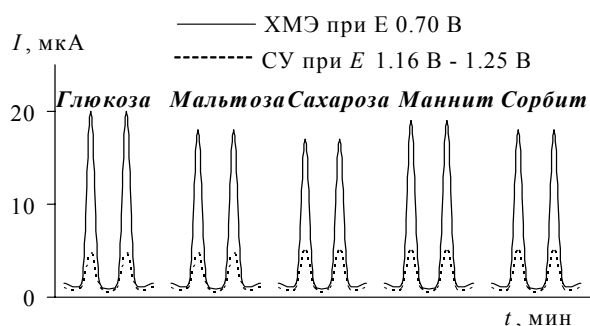


Рисунок 3.3 – ПИА-сигналы, полученные на СУ и на ХМЭ с композитом ГЦФ Со-ФОНТ (рН 13)

Замена СУ на ХМЭ приводит к росту величины аналитического сигнала и уменьшению накладываемого потенциала (рисунок 3.3), что ведет к уменьшению уровня химических шумов и понижению предела обнаружения аналитов на три-четыре порядка. Зависимость ПИА-сигнала от концентрации аналита линейна до 4×10^{-10} моль.

Использование ячейки с планарным электродом по сравнению с ячейкой с объемными электродами обеспечивает малый расход фонового электролита и меньший объем вводимой пробы, а также приводит к понижению нижней границы определяемых содержаний на 0.5-1.0 порядка.

Проведение анализа в условиях ПИА позволяет автоматизировать процесс, увеличить производительность, чувствительность и экспрессность анализа. Использование отклика модифицированного объемного электрода в ПИА-условиях позволяет обеспечить теоретическую производительность до 90 проб/ч (при времени отклика 40 с), а планарного электрода – до 120 проб/ч (при времени отклика 30 с). К недостаткам ПИА можно отнести большой объем химических реактивов и соответственно отходов. Для исключения этих недостатков использовали метод ПрИА.

Порционно-инжекционный анализ. Изучена возможность амперометрического детектирования полиспиртов и углеводов на электроде ГЦФ Со-ФОНТ-СУ и гидроксипуринов на электроде с композитом $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x$ -ФОНТ в условиях ПрИА. Определены рабочие условия регистрации ПрИА-сигнала на этих электродах. Зависимость ПрИА-сигнала от содержания соединений линейна до 1×10^{-10} моль.

Преимуществом ПрИА по сравнению с ПИА является уменьшение расхода фонового электролита, отсутствие насоса и коммуникаций, рост чувствительности и

экспрессности метода. Использование отклика ХМЭ в ПриА позволяет обеспечить теоретическую производительность до 180 проб/ч (при времени отклика 20 с).

Предложены способы определения глюкозы и структурного изомера гипоксантина – аллопуринола в проточных условиях. Определение глюкозы проводили на ХМЭ с композитом ГЦФ Со-ФОНТ в условиях ПриА, аллопуринола – на ХМЭс композитом $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x\text{-ФОНТ}$ в условиях ПИА. Предварительно было установлено отсутствие влияния на результаты определения глюкозы и аллопуринола различных компонентов, присутствующих в лекарственных препаратах. Результаты определения этих соединений в лекарственных препаратах приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Результаты определения глюкозы и аллопуринола в лекарственных препаратах методом амперометрии на ХМЭ в проточных условиях (Метод I) и методом титриметрии (Метод II); $n = 6$, $P = 0.95$, $F_{\text{табл.}} = 5.05$, $t_{\text{табл.}} = 2.57$

| Лекарственный препарат | Содержание в препарате, мг/мл | Метод I, Мг/мл | Метод II, мг/мл | $F_{\text{расч.}}$ | $t_{\text{расч.}}$ |
|---|-------------------------------|----------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| ХМЭ с композитом ГЦФ Со-ФОНТ в условиях ПриА | | | | | |
| Калия хлорид с глюкозой (раствор для инфузий) | 50.0 | 49 ± 1 | 51 ± 2 | 2.00 | 2.19 |
| Глюкоза с аскорбиновой кислотой (раствор в ампулах) | 399 | 400 ± 8 | 398 ± 8 | 2.90 | 0.59 |
| ХМЭ с композитом $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x\text{-ФОНТ}$ в условиях ПИА | | | | | |
| Аллупол | 100 | 101 ± 2 | 99 ± 3 | 1.49 | 1.37 |
| Пуринол | 100 | 103 ± 1 | 101 ± 4 | 2.02 | 1.18 |
| Аллогексал | 300 | 300 ± 3 | 304 ± 9 | 3.04 | 1.02 |

Анализ результатов по F - и t -критериям показывает на отсутствие систематической погрешности определения глюкозы и аллопуринола в лекарственных препаратах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показывают преимущества модификации поверхности электрода углеродными нанотрубками с последующей иммобилизацией оксидов металлов или гексацианометаллатов. Такие композитные электроды обладают более высокой каталитической активностью, а также лучшей воспроизводимостью и стабильностью отклика, что позволяет достичь высоких аналитических и метрологических характеристик при определении органических соединений. Поэтому композиты на основе углеродных нанотрубок с оксидами металлов или гексацианометаллатами являются перспективными электродными материалами для разработки различных электродов-сенсоров как в стационарных, так и в проточных условиях. Амперометрическое детектирование органических соединений в условиях проточно-инжекционного анализа приводит к повышению чувствительности, воспроизводимости, экспрессности и производительности определения, а в условиях порционно-инжекционного анализа способствует экономии химических реактивов, уменьшению отходов и стоимости анализа.

Разработанные новые способы вольтамперометрического определения в покое и амперометрического детектирования органических соединений в потоке на модифицированных электродах, выгодно отличаются от существующих аналогов, что расширяет возможности электроаналитической химии и проточных методов анализа.

На основе полученных результатов сформулированы следующие выводы:

1. Разработаны способы изготовления композитных электродов на основе углеродных нанотрубок (однослойных, в том числе функционализированных, или многослойных) и гексацианоферратов никеля или кобальта, гексацианокобальтатов или гексацианорутенатов кобальта или рутения, а также смешанновалентных оксидов RuO_x , IrO_x или композитов на их основе. Найдены рабочие условия получения модифицированных электродов, дающих стабильный отклик. Формирование равномерно распределенного по поверхности электрода наноструктурированного модификатора, доказанное методом атомно-силовой микроскопии, приводит к улучшению электродных характеристик. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что наночастицы гексацианометаллатов образуются на стенках многослойных углеродных нанотрубок или по всей поверхности электрода, модифицированного однослойными углеродными нанотрубками.

2. Сопоставлена каталитическая активность иммобилизованных оксидов металлов и гексацианометаллатов на немодифицированном и модифицированном углеродными нанотрубками стеклоуглеродном электроде при электроокислении полиспиртов (сорбита, маннита), углеводов (глюкозы, мальтозы и сахарозы) и гидроксипуринов (мочевой кислоты, ксантина и гипоксантина). Показано, что использование углеродных нанотрубок в качестве подложки приводит к увеличению каталитического тока и улучшению воспроизводимости и стабильности каталитического отклика. Наибольшую каталитическую активность проявляют композитные электроды на основе функционализированных однослойных углеродных нанотрубок с гексацианоферратом кобальта при электроокислении полиспиртов и углеводов или с композитом $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x$ при электроокислении гидроксипуринов.

3. Разработаны новые способы вольтамперометрического определения полиспиртов, углеводов и гидроксипуринов на композитных электродах на основе углеродных нанотрубок с оксидами металлов или гексацианометаллатами. Использование каталитического отклика композитных электродов по сравнению с немодифицированными электродами приводит к повышению чувствительности метода и понижению нижней границы определяемых содержаний органических соединений на один-четыре порядка, к уменьшению перенапряжения и повышению селективности их определения. Предложен способ совместного вольтамперометри-

ческого определения глюкозы и инсулина на электроде, модифицированном функционализированными однослойными углеродными нанотрубками с электроосажденной пленкой из гексацианокобальтата рутения, а также аскорбиновой кислоты, мочевой кислоты, ксантина и гипоксантина на электроде, модифицированном функционализированными однослойными углеродными нанотрубками с иммобилизованным композитом $\text{IrO}_x\text{-RuO}_x$, в биологических жидкостях.

4. Установлена возможность использования композитных электродов в качестве амперометрического детектора в условиях проточно-инжекционного и порционно-инжекционного анализа с пределом обнаружения на уровне нано- и пикомоль. Показано, что использование проточной ячейки с планарными электродами в проточно-инжекционных условиях или проведение анализа в порционно-инжекционных условиях приводит к уменьшению расхода фонового электролита, объема вводимой пробы, а также к повышению чувствительности, экспрессности и производительности анализа. Предложенные способы апробированы при анализе лекарственных препаратов.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Шайдарова, Л.Г. Вольтамперометрическое определение маннита и сорбита на композитном электроде на основе углеродных нанотрубок и гексацианоферрата никеля (II) / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, Г.Ф. Махмутова, Е.И. Романова, А.В. Гедмина, Дегтева М.А., Г.К. Будников // Учен. зап. КазГУ. Сер. Естеств. науки. – 2012. – Т. 154, № 3. – С. 44-54.
2. Шайдарова, Л.Г. Вольтамперометрическое определение инсулина на электроде, модифицированном углеродными нанотрубками с иммобилизованными гексацианометаллатами / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, Г.Ф. Махмутова, А.В. Гедмина, Е.И. Романова, М.А. Дегтева, Г.К. Будников // В сб. научных трудов «Новые химико-фармацевтические технологии». – М.: Наука, 2012, вып. 184. – С. 239-244.
3. Шайдарова, Л.Г. Порционно-инжекционное определение глюкозы на электроде, модифицированном гексацианоферратом кобальта (II) / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, Г.Ф. Махмутова, Т.П. Сергеева, А.В. Гедмина, Г.К. Будников // Учен. зап. КазГУ. Сер. Естеств. науки. – 2013. – Т. 155, № 2. – С. 66-77.
4. Шайдарова, Л.Г. Проточно-инжекционное определение инсулина на электроде, модифицированном углеродными нанотрубками с иммобилизованным гексацианорутенатом (III) кобальта (II) / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, Г.Ф. Махмутова, А.В. Гедмина, М.А. Дегтева, Г.К. Будников // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17, № 2. – С. 236-241.
5. Шайдарова, Л.Г. Селективное вольтамперометрическое определение гидроксипуринов на электроде, модифицированном углеродными нанотрубками / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, Г.Ф. Махмутова, М.А. Дегтева, А.В. Гедмина, Г.К. Будников // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17, № 3. – С. 288-294.
6. Шайдарова, Л.Г. Вольтамперометрическое и проточно-инжекционное определение углеводов на композитных электродах на основе углеродных нанотрубок и гексацианоферрата никеля (II) / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, Г.Ф. Махмутова, А.В. Гедмина, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. – 2014. – Т. 69, № 7. – С. 725-734.

7. Махмутова, Г.Ф. Вольтамперометрическое определение инсулина на электроде, модифицированном углеродными нанотрубками с электроосажденным оксидом иридия / Г.Ф. Махмутова, И.А. Челнокова, Е.И. Романова, А.В. Гедмина, Л.Г. Шайдарова, Г.К. Будников // X Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского (Приволжского) федерального университета «Материалы и Технологии XXI». Тезисы докладов. – Казань, 2011. – С. 61.
8. Махмутова, Г.Ф. Электрохимическое окисление и проточно-инжекционное определение ксантина, гипоксантина и мочевой кислоты на электроде, модифицированном углеродными нанотрубками с электроосажденным оксидом иридия / Г.Ф. Махмутова, И.А. Челнокова, М.А. Дёгтева, Л.Г. Шайдарова // Менделеев-2012. Аналитическая химия. Шестая Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием. Тезисы докладов. – СПб., 2012. – С. 82-83.
9. Махмутова, Г.Ф. Вольтамперометрическое определение маннита и сорбита на электроде, модифицированном углеродными нанотрубками с иммобилизованным гексацианоферратом никеля / Г.Ф. Махмутова, И.А. Челнокова, Е.И. Романова, А.В. Гедмина, Л.Г. Шайдарова, Г.К. Будников // XI Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского (Приволжского) федерального университета «Материалы и Технологии XXI». Тезисы докладов. – Казань, 2012. – С. 42.
10. Шайдарова, Л.Г. Электрохимическое окисление и проточно-инжекционное определение углеводов на электродах, модифицированных углеродными нанотрубками с электрогенерированными оксо-частицами никеля / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, Г.Ф. Махмутова, Е.И. Романова, А.В. Гедмина, Г.К. Будников // VIII Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2012». Тезисы докладов. – Уфа-Абзаково, 2012. – С. 135.
11. Шайдарова, Л.Г. Амперометрическое детектирование ксантина, гипоксантина и мочевой кислоты на электроде, модифицированном углеродными нанотрубками с иммобилизованным оксидом иридия / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, Г.Ф. Махмутова, М.А. Дёгтева, А.В. Гедмина, Г.К. Будников // VIII Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2012». Тезисы докладов. – Уфа-Абзаково, 2012. – С. 108.
12. Шайдарова, Л.Г. Вольтамперометрическое определение и амперометрическое детектирование глюкозы на электродах, модифицированных углеродными нанотрубками и гексацианоферратом кобальта / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, Г.Ф. Махмутова, А.В. Гедмина, Т.П. Сергеева, Г.К. Будников // Тезисы докладов IX Всероссийской конференции «Химия и медицина» с молодежной научной школой по органической химии. – Уфа-Абзаково, 2013. – С. 240.
13. Шайдарова, Л.Г. Амперометрическое детектирование глюкозы на электроде с электроосажденными частицами кобальта в условиях проточно-инжекционного и порционнно-инжекционного анализа / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, Г.Ф. Махмутова, Т.П. Сергеева, А.В. Гедмина, Г.К. Будников // Второй съезд аналитиков России. Тезисы докладов. – Москва, 2013. – С. 390
14. Шайдарова, Л.Г. Порционнно-инжекционное определение гидроксипуринов на электроде, модифицированном смешанновалентными оксидами рутения и иридия / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, М.А. Дегтева, Г.Ф. Махмутова, А.В. Гедмина, Г.К. Будников // Второй съезд аналитиков России. Тезисы докладов. – Москва, 2013. – С. 389.